

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052896 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 19/00,
15/00, 15/04, B01J 31/00, C07B 61/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-
CHEMIE GMBH; Intellectual Property Management,
Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011773

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2003 (24.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 57 938.5 12. Dezember 2002 (12.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

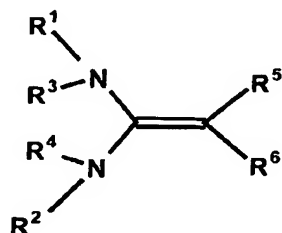
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RÖTTGER, Dirk
[DE/DE]; Westerholter Weg 67, 45657 Recklinghausen
(DE). JACKSTELL, Ralf [DE/DE]; Marienstrasse 13,
27472 Cuxhaven (DE). BELLER, Matthias [DE/DE];
Kliffstrasse 11, 18211 Nienhagen (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

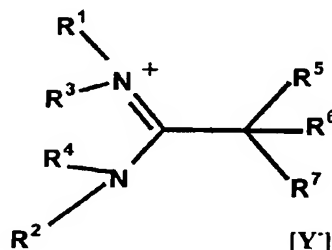
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLKOMPLEXEN



(II)



(III)

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing metal complexes containing carbene by reacting metal compounds with ligand precursors (II) and/or (III), and the use of the obtained metal complexes as catalysts.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbenliganden enthaltenden Metallkomplexen durch Umsetzung von Metallverbindungen mit Ligandprecursoren (II) und/oder (III) und den Einsatz der so erhaltenen Metallkomplexe als Katalysatoren.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLKOMPLEXEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbenliganden enthaltenden Metallkomplexen durch Umsetzung von Metallverbindungen mit Ligandprecursoren II und/oder III und den Einsatz der so erhaltenen Metallkomplexe als Katalysatoren.

Metallkomplexe, die als Zentralatom ein Metall der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten und an dieses Metallatom gebundene Liganden aufweisen, werden zunehmend als Katalysatoren für chemische Umsetzungen eingesetzt. Ihre Bedeutung liegt insbesondere bei Reaktionen, die zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff-Wasserstoff, Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Stickstoff Bindungen führen. Oftmals werden in technischen Prozessen Metall-Komplex-Katalysatoren eingesetzt. Beispiele für derartige Prozesse sind die Hydroformylierung von Olefinen, die Hydrierung, beispielsweise von Olefinen, Aldehyden oder Ketonen, Metathesereaktionen und die Telomerisation.

Die Liganden, die an das Metallatom koordinieren, haben dabei einen immensen Einfluss auf das katalytische Verhalten des Metallkomplexes. Zum einen üben sie eine stabilisierende Wirkung aus, weshalb sie bei katalytischen Umsetzungen oftmals auch im Überschuss zugesetzt werden. Andererseits sind über die Art der Liganden Aktivität und Selektivität des Katalysators in einem weiten Rahmen steuerbar.

Als Liganden werden hauptsächlich Stickstoffverbindungen, beispielsweise Amine, oder Phosphor(III)verbindungen, beispielsweise Phosphine oder Phosphite, eingesetzt. Für die Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol, bei der hauptsächlich 2,7-Octadienylmethylether entsteht, wird beispielsweise in EP 0 461 222 Triphenylphosphin als Ligand und Palladium als Metall der Gruppen 6 - 10 beschrieben.

In letzter Zeit finden zudem zunehmend N-heterocyclische Carbene Verwendung als Liganden in Metallkomplexen. Durch Einsatz dieser Liganden lassen sich zum Teil erhebliche Vorteile gegenüber Katalysatoren erzielen, die nur Phosphorliganden enthalten. Diverse Einsatzmöglichkeiten und Beispiele für den Einsatz der N-heterocyclischen Carbene als

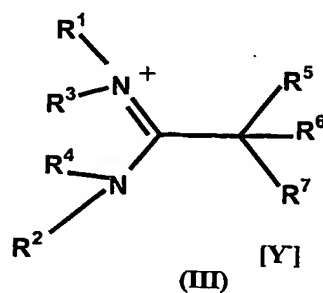
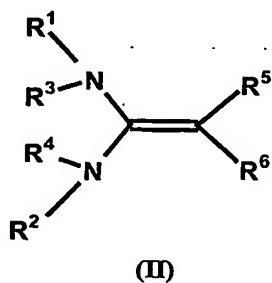
Liganden finden sich in Übersichtsarbeiten, die den aktuellen Stand der Technik dokumentieren (W.A. Herrmann, *Angewandte Chemie* 2002, 114, 1342-1363; W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001, Vol. 48, Seite 1-69; L. Jafarpour, S.P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* 2001, 46, 181; D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100, 39).

Der Einsatz eines N-Heterocyclischen Carbens als Ligand in einem Palladiumkomplex, der als Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol eingesetzt wird, wird ebenfalls beschrieben (R. Jackstell, M. Gómez Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, *Angewandte Chemie* 2002, 114, 128). Auch hier lassen sich deutliche Verbesserungen gegenüber Katalysatorsystemen mit Phosphorliganden nachweisen.

Die Erfolge, die mit den N-heterocyclischen Carbenen als Liganden erzielt wurden, zeigen, dass man mit neuen Metallkomplexen als Katalysatoren individuelle katalytische Probleme lösen kann. Zugleich ist es notwendig, dass Metallkomplexe, die als Katalysatoren eingesetzt werden, einfach und kostengünstig erhältlich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplexe bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Komplexen von Metallen der 6. bis 10 Gruppe des Periodensystems der Elemente durch Umsetzen einer Verbindung eines Metalls der 6. bis 10 Gruppe des Periodensystems der Elemente mit Verbindungen der Formel II und/oder III



wobei R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden, für lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen; mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Heterocyclen mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen; ein Heteroatom aus der Gruppe N, O, S stehen und R^3, R^4 eine kovalente Bindung aufweisen können

R^5, R^6, R^7 gleich oder verschieden für H, lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen können, mit der Maßgabe, dass einer der Substituenten R^7 nicht für H steht.

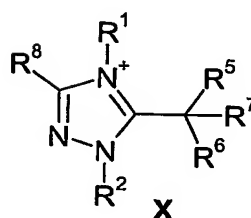
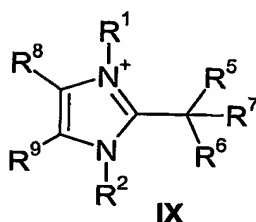
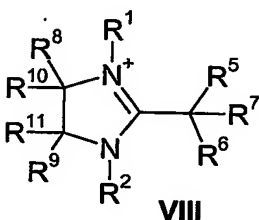
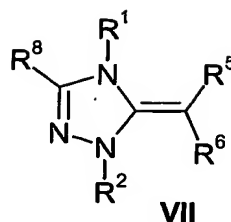
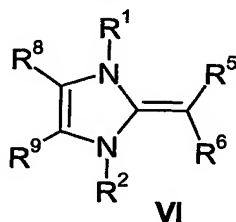
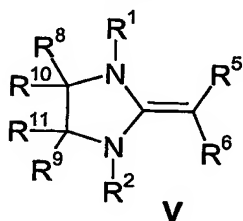
Sind die verwendeten Ligandprecursoren ionische Verbindungen, so werden diese als Salz mit dem Gegenion $[Y^-]$ eingesetzt.

$[Y^-]$ steht bevorzugt für Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetracarbonylcobaltat, Hexafluoroferrat, Tetrachloroferrat, Tetrachloroaluminat, Triflat, Bistrifluorsulphonylamid, Heptachlorodialuminat, Tetrachloropalladat, Sulfat, Hydrogensulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat, Salze von aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren, Salze von aromatischen oder aliphatischen Sulfonsäuren oder Phenolate.

R^5, R^6, R^7 können die genannten Bedeutungen besitzen oder z. B. substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Heteroaryl-, Alkyl-, Alkenyl-, Allyl-Gruppe, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)₂-, -NH(Aryl)-, -N(Aryl)₂-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenyl- und Heteroarylgruppen 2 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten, sein.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Ligandprecursor eingesetzt, die einer der

allgemeinen Formeln (V) bis (X) genügen;



wobei R^1, R^2, R^5, R^6 und R^7 die genannten Bedeutungen besitzen und R^8, R^9, R^{10} und R^{11} gleich
5 oder verschieden sein können und für Wasserstoff stehen oder eine der Bedeutung von R^1 besitzen.

Bevorzugt stehen R^8, R^9, R^{10}, R^{11} gleich oder verschieden für Wasserstoff, substituierte oder
unsubstituierter Aryl-, Heteroaryl-, Alkyl-, Alkenyl-, Allyl-Gruppe, -CN, -COOH, -COO-
Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-
10 Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH₂, -NH(Alkyl)-, -N(Aryl)₂-, -NH(Aryl)-,
-N(Alkyl)₂-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂, wobei die
Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenyl- und Heteroarylgruppen 2 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis
24 Kohlenstoffatome beinhalten und wobei die Reste R^8 und R^9 auch kovalent verknüpft sein
können.

15

Die Reste $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ können gleich oder verschieden sein und
mindestens einen Substituenten aus der Gruppe -H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl,
-OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl,
-Heteroaryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH₂, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)₂,
20 -NH(Aryl), -N(Alkyl)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -Ferrocenyl, -SO₃H, -PO₃H₂
aufweisen, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenyl- und Heteroarylgruppen 2 bis 24 und
die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

Substituenten mit aciden Wasserstoffatomen können an Stelle der Protonen auch Metall- oder

Ammoniumionen aufweisen.

R^1 und R^2 können jeweils gleich oder verschieden sein und stehen insbesondere für Isopropyl, tert.-Butyl, Adamantyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl, substituierte Phenylreste (beispielsweise
5 Mesityl, Tolyl, Xyl, 2,6-Diisopropylphenyl, p-Methoxyphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl, p-Chlorphenyl und mono- oder polycyclische Ringe, die mindestens ein Heteroatom enthalten).

Dies sind beispielsweise Reste, die sich von fünf- und sechsgliedrigen Heteroalkanen, Heteroalkenen und Heteroaromaten wie 1,4-Dioxan, Morpholin, γ -Pyrrol, Pyridin, Pyrimidin,
10 Pyrazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Thiazol und Oxazol ableiten.

R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} können jeweils gleich oder verschieden sein und stehen insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl.

15 In den allgemeinen Formeln (VI) und (IX) stehen die Reste R^8 und R^9 zudem gemeinsam für eine verbrückende Gruppe, in der die Substituenten über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind, insbesondere für Gruppen wie $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, die zur Ausbildung eines annelierten Aromaten führen, der gegebenenfalls mit den genannten Substituenten einfach oder mehrfach substituiert sein kann.

20

R^5 , R^6 , R^7 können jeweils gleich oder verschieden sein und stehen insbesondere für Wasserstoff, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylsubstituenten. Bevorzugt steht einer der Reste R^5 oder R^6 für Wasserstoff, der andere für einen Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylsubstituenten. Bevorzugte Arylsubstituenten sind substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppen,
25 bevorzugte Heteroarylsubstituenten sind substituierte oder unsubstituierte Pyridylgruppen.

Die Reste R^5 und R^6 stehen zudem gemeinsam für eine verbrückende Gruppe, in der die Substituenten über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind. Bevorzugt bildet sich dabei ein fünf-, sechs-, siebengliedriger Ring aus.

30

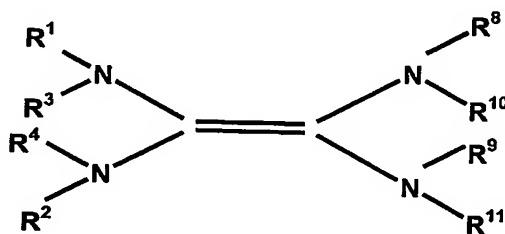
Die Reste R^1 und R^5 können zudem gemeinsam für eine verbrückende Gruppe, in der die Substituenten über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind, stehen. Bevorzugt

bildet sich dabei, zusammen mit der N-C=C-Einheit der Verbindungen III bis VIII, ein fünf-, sechs-, sieben-, acht-, neun- oder zehngliedriger Ring aus. Wenn beispielsweise die Reste R^1 und R^7 gemeinsam für die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ stehen, bildet sich ein sechsgliedriger Zyklus.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden keine Verbindungen der Formen II und/oder III eingesetzt, bei denen die Reste R^3 und R^4 sowie R^5 und R^6 gleichzeitig zwei Stockstoffatome enthalten und verbrückt sind.

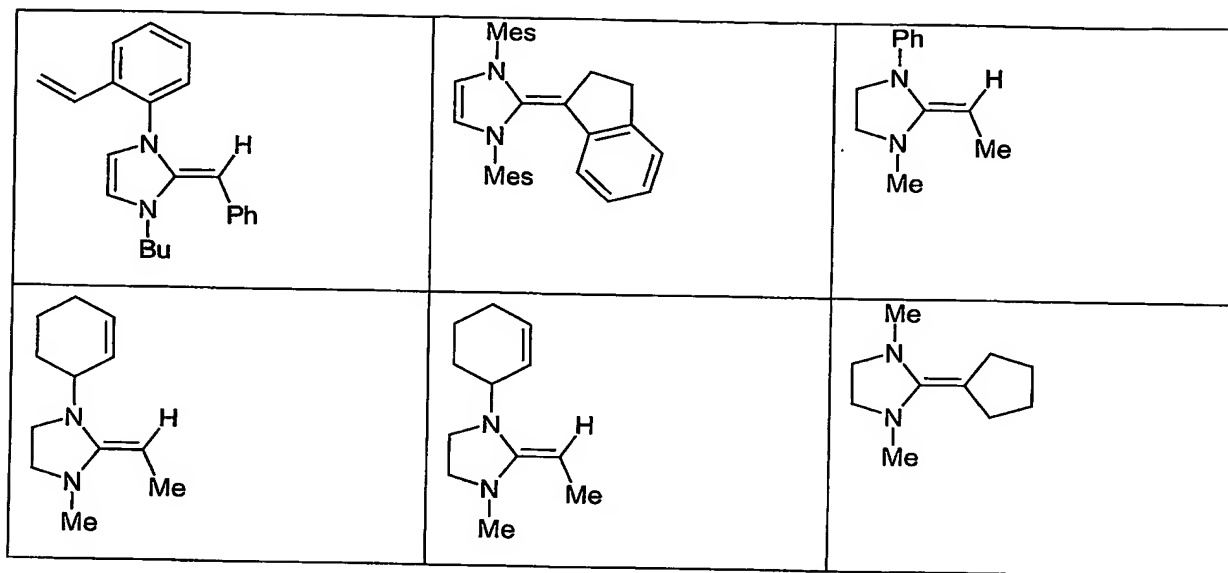
10 Es sind somit alle Tetraaminoethylenderivate der allgemeinen Formel



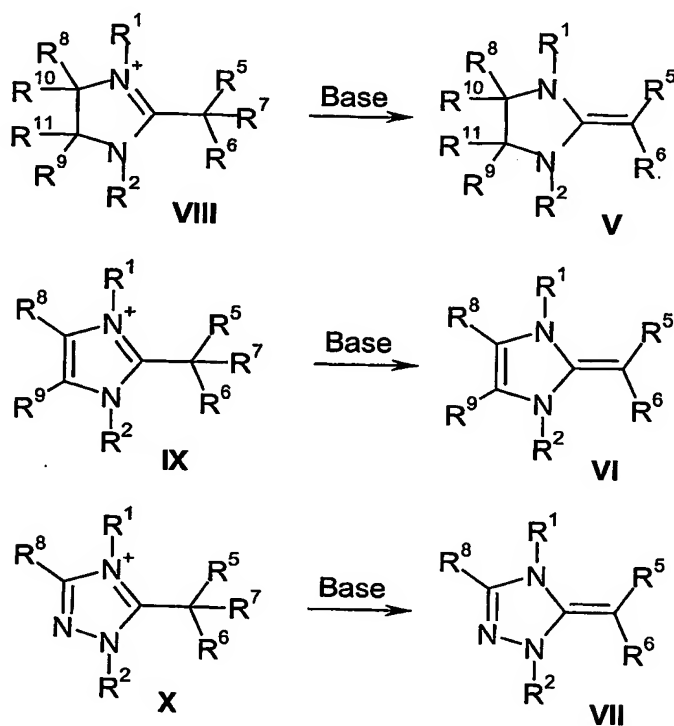
nicht Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens.

15

In der nachfolgenden Tabelle sind Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Ligandprecursoren wiedergegeben.



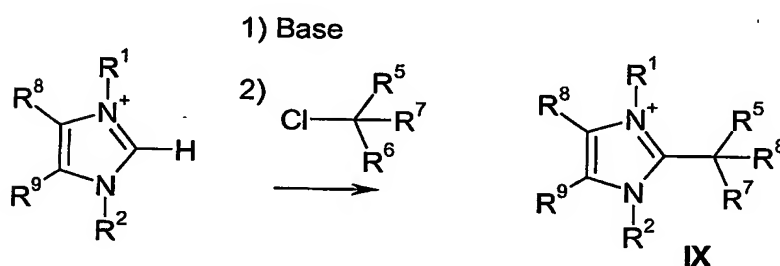
Die Ligandprecursoren nach den allgemeinen Formeln (II) bis (X) können synthetisch einfach auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Die Verbindungen (V) bis (VII) können beispielsweise literaturbekannt durch Deprotonierung der Salze (VIII) bis (X) erhalten werden, in denen R⁷ für Wasserstoff steht (Liebigs Ann. Chem. 1993, 1149-1151; Chem. Ber. 1987, 120, 2053).



Für die Verbindungen (VIII) bis (X) sehen ebenfalls unterschiedliche Synthesewege offen, beispielhaft werden hier vier illustriert.

Syntheseweg 1)

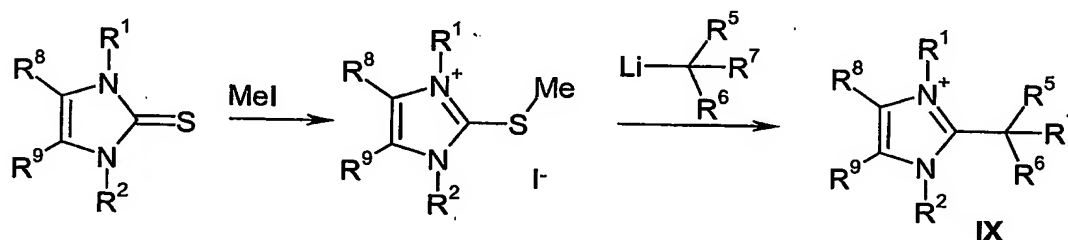
- 5 Aus Imidazoliumsalzen können durch Deprotonierung und anschließende Reaktion mit Alkylhalogeniden Verbindungen nach der allgemeinen Formel IX erhalten werden (vgl. Tetrahedron 1988, 44, 7413).



10

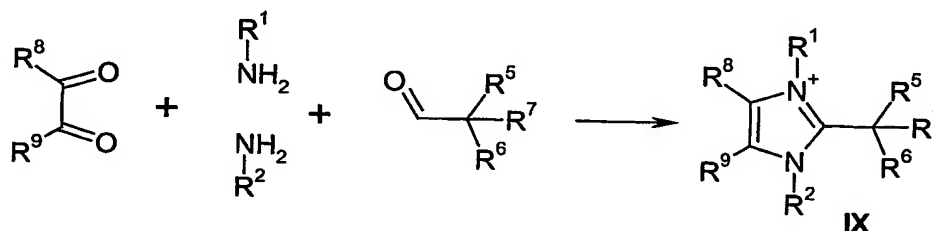
Syntheseweg 2)

Thiolatgruppen in 2-Position von Imidazoliumsalzen können über nucleophile Substitutionsreaktionen ausgetauscht werden (Liebig's Ann. Chem. 1993, 1149-1151).



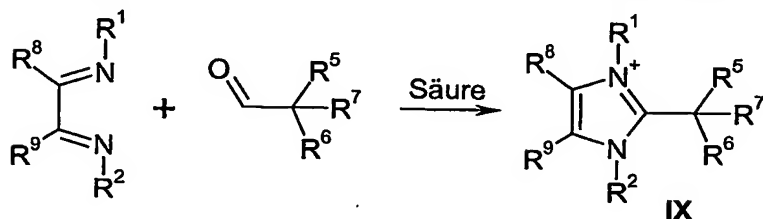
15 Syntheseweg 3)

Imidazoliumsalze der allgemeinen Formel (IX) sind über Aufbaureaktionen aus α -Dicarbonylverbindungen, primären Aminen und Aldehyd zugänglich (WO 91/14678).

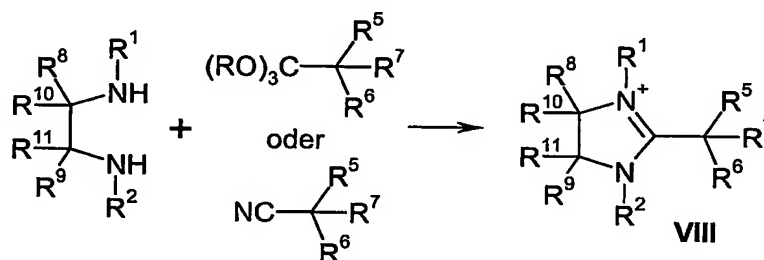


- 20 Anstatt einer einstufigen Synthese kann man auch zuerst aus der α -Dicarbonylverbindung und

dem Amin ein 1,4-Diazabutadienen herstellen und dies mit Aldehyd umsetzen.

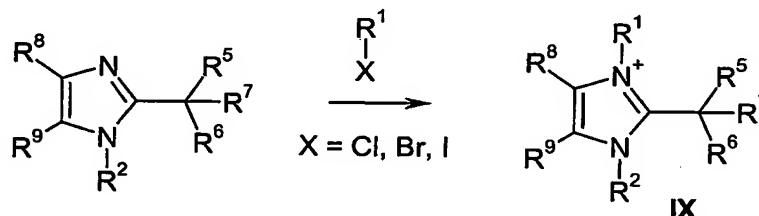


- Durch Umsetzung von 1,2-Diaminen mit Orthoestern sind die Verbindungen des Typs (**VIII**) zugänglich. Als Alternative zu den Orthoestern können ggf. Nitrile eingesetzt werden (J. Med. Chem. 1977, 20, 531).



Syntheseweg 4)

Synthese durch Quarternierung des Stickstoffatoms in substituierten Imdiazolen, beispielsweise unter Einsatz von Alkylhalogeniden als Alkylierungsmittel.



Über das erfindungsgemäße Verfahren werden N-heterocyclische Liganden in Metallkomplexe eingeführt. Dies kann unter Erweiterung der Ligandensphäre oder unter Verdrängung eines oder mehrerer in der Metallverbindung (**I**) bzw. (**XI**) bereits vorhandener Liganden erfolgen.

- Auch kann es mit der Einführung des Carbenliganden zur Einführung von zusätzlichen neuen Liganden, zu einem Ligandenaustausch oder zur Veränderung der Koordinationsweise bereits vorhandener Liganden kommen. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich und wird auch bei der Herstellung von Metall-Carbenkomplexen über andere synthetische Zugänge beobachtet, vgl. EP 0 721 953 B1.
- N-heterocyclische Carbenliganden werden nach literaturbekannten Verfahren hauptsächlich über drei Routen in Metallkomplexe eingeführt: a) durch Umsetzung von Metallverbindungen

mit den freien N-heterocyclischen Carbenen, b) durch in situ Deprotonierung von Ligandvorstufen, wobei die freien Carbene entstehen, c) durch Spaltung von Dimeren der Carbene (W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001, Vol. 48, Seite 1-69). Die freien N-heterocyclischen Carbene sind oftmals nur
5 begrenzt stabil oder können nur in Lösung gehandhabt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein neuer Zugang zu den Metallkomplexen eröffnet, der einfach herstellbare und stabile Ligandprecursoren einsetzt. In der Literatur finden sich bislang keine experimentellen Beschreibungen dieser Reaktion. Für die Addition von
10 Imidazoliumsalzen mit Wasserstoff- oder Halogensubstituenten an Metalle der 10. Gruppe sind Beispiele bekannt. Auch für die Bildung von Verbindungen nach der allgemeinen Formel IX mit $R^5 = R^6 = R^7 = H$ aus Metallocarbenkomplexen liegen experimentelle Befunde vor (vgl. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8317). Die gleiche Literaturstelle führt zudem Rechnungen zur Addition von 1,2,3-Trimethylimidazoliumsalzen (Formel IX mit $R^1 = R^2 = \text{Methyl}$, $R^5 = R^6 =$
15 $R^7 = R^8 = R^9 = H$) an Modell-Komplexe von Metallen der Gruppe 10 in der Oxidationsstufe 0 an, ohne diese aber mit experimentelle Arbeiten hinterlegen zu können.

WO 02/34722 offenbart an 1,2,3-Position substituierte Imidazoliumsalze als Ionische Flüssigkeiten und deren Einsatz als Lösungsmittel, besonders für Zweiphasenreaktionen. Der
20 Einsatz als Lösungsmittel wird insbesondere bei Reaktionen bevorzugt, bei denen Metallkomplexe die Reaktion katalysieren. Eine Reaktion der Metallverbindungen mit den Imidazoliumsalzen wird nicht beschrieben oder erwähnt.

Als Metallverbindungen der 6. – 10- Gruppe des Periodensystems werden bevorzugt Ru, Rh, Ni, Pd oder Pt eingesetzt. Hier kommen insbesondere Salze oder Komplexverbindungen der
25 Metalle in Frage. Die Verbindungen können anionische, kationische oder neutrale Liganden enthalten. Beispiele für Liganden sind Halogenide, Phosphane, Phosphite, Phosphonite, Phosphinite, Amine, Nitrile, Isonitrile, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkoholate, Carboxylate, Alkyl-, Arylsubstituenten, Alkene, Alkine, über das π -System koordinierende
30 Aromaten wie Benzol, Cyclopentadienyl, Indenyl, Carbenliganden (beispielsweise Fischer-Typ, Schrock-Typ oder heterocyclische Carbenliganden).

Bevorzugt werden Salze oder Komplexe, die einfach zugänglich sind und oftmals kommerziell

erhältlich sind, beispielsweise Metallhalogenide, Metallacetate, Metallacetylacetonate, Metallcarbonyle.

Als Metallverbindung sind beispielsweise geeignet:

5

Palladiumverbindungen:

Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat,
 Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe,
 Palladium(II)propionat, Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid, Bis(triphenyl-
 10 phosphan)palladium(II)dichlorid, Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid, Bis(tri-o-
 tolylphosphin)palladium(0), Allylpalladiumchlorid (dimer),
 Bis(tricyclohexylphosphin)palladium(0).

Platinverbindungen:

15 Dichloro(1,5-cyclopentadien)platin(II), Dichlorobis(benzonitril)platin(II), Dichlorobis(pyridin)-
 platin(II), Dichlorodi(ethylene)platin(II) dimer, Platin(II)acetylacetonat, Platin(II)chlorid,
 Platin(IV)chlorid, Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0), Chloroplatinsäure,
 Kaliumhexachloroplatinat(IV), Natriumhexachloroplatinat(IV).

20 Rutheniumverbindungen:

Dichloro(benzen)ruthenium(II) dimer, Dichloro(cymene)ruthenium(II) dimer,
 Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II), Dichloro(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II),
 Rutheniumcarbonyle, Rutheniumchloride, Ruthenium(III)acetylacetonat.

25 Nickelverbindungen:

Bis(1,5-cyclopentadien)nickel(0), Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid,
 Bis(triphenylphosphin)nickeldicarbonyl, Nickeltetracarbonyl, Nickel(II)acetat,
 Nickel(II)acetylacetonat, Nickel(II)chlorid, Nickel(II)(2-ethylhexanoat), Nickel(II)sulfat,
 Nickel(II)nitrat.

30

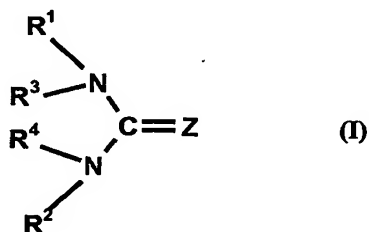
Rhodiumverbindungen:

Rhodiumcarbonyle wie Tetrarhodiumdodekacarbonyl, Hexarhodiumhexadekacarbonyl;

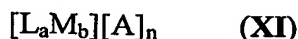
Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumformiat, Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat, Rhodiumnonanoat, μ, μ' -Dichlororhodiumtetracarbonyl, $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ (Ac = Acetylgruppe, COD = 1,5-Cyclooctadien), Tris(triphenylphosphin)rhodiumchlorid.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Komplexe der allgemeinen Formel (I)



10 hergestellt, wobei [Z] für ein Metallkomplexfragment der allgemeinen Formel



steht, und

- 15 M: Metalle der Gruppen 6 bis 10 des Periodensystems der Elemente
 L: ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene ein oder mehrzählige geladene oder ungeladene Liganden
 A: einfach geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions,
 20 b: ganze Zahl von 1 bis 3
 a: ganze Zahl von 0 bis 5 x b
 n: ganze Zahl von 0 bis 6
 bedeutet und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ die genannten Bedeutungen besitzen.

25

Ein oder mehrzählige Liganden, die im Metallkomplexfragment L neben dem erfindungsgemäß eingeführten Carbenligand vorhanden sein können, sind in der allgemeinen Formel (XI) mit L wiedergegeben.

L steht für Wasserstoff, das Wasserstoff-Ion, Halogene, Halogen-Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Amidreste, Alkylgruppen, Alkylarylgruppen, Arylgruppen, Heteroarylgruppen, Alkenylgruppen, Alkoholatreste, Nitrile, Isonitrile, Mono- oder Diolefine, Alkine, π -Aromatenreste, Cyclopentadienyl, Indenyl, Phosphine, Phosphite, Phosphinite, 5 Phosphonite, Phosphoraromaten, Acetylacetonat, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid oder Carbenliganden, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenyl- und Heteroarylgruppen 2 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können.

Sind mehrere Liganden L vorhanden, so können sie gleich oder verschieden sein.

10

A steht in den der allgemeinen Formel (XI) für Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetracarbonylcobaltat, Hexafluoroferrat, Tetrachloroferrat, Tetrachloroaluminat, Triflat, Bistrifluorsulphonylamid, Heptachlorodialuminat, Tetrachloropalladat, Sulfat, Hydrogensulfat, 15 Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat, Salze von aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren, Salze von aromatischen oder aliphatischen Sulfonsäuren und Phenolate.

20

Bevorzugt sind Metallkomplexfragmente nach der allgemeinen Formel (XI), in denen b gleich eins ist.

25

Für die Herstellung der Metallkomplexe (I) ist eine stöchiometrische Menge an Ligandenprecursor nach den allgemeinen Formeln (III) bis (X) notwendig. Oftmals werden jedoch bei Einsatz einer überstöchiometrischen Mengen an Ligandenprecursor bessere 25 Ausbeuten der Verbindungen (I) erhalten. Typischer Weise beträgt daher das molare Verhältnis von Ligandprecursor zu Metallverbindung 100 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 1.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen der Formel (I) wird bevorzugt in Gegenwart von Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösemittel sind unter 30 anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel C_3 - C_{20} -Alkane, Mischungen niederer Alkane (C_3 - C_{20}), Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene, Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die C_4 -

Kohlenwasserstoffe aus Crack-C₄-Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; polare Lösemittel wie zum Beispiel primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, Di- und Polyole (Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin), primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Ammoniak, Amide wie zum Beispiel Acetamid, 5 Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon; Carbonsäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie beispielsweise Dipropylether, MTBE, Diethylether, Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, 1-Methoxy-2,7-octadien, 3-Methoxy-1,7-octadien, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und 10 Arylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol und Polyethylenglycol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Auch Ionische Flüssigkeiten, beispielsweise Imidazolium oder Pyridiniumsalze, können als Lösemittel eingesetzt werden.

15 Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen verschiedener Lösemittel zum Einsatz.

Die Metallkomplexe (I) werden bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, die Metallkomplexe (I) in situ als Katalysator oder Katalysatorvorstufe zu generieren. In diesem Fall werden als Lösungsmittel 20 bevorzugt unter den Reaktionsbedingungen flüssig vorliegende Reaktanden genutzt, die in der Katalyse umgesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um Olefine, Halogenide oder Alkohole handeln. Diese können wiederum in Mischungen mit den schon genannten geeigneten Lösungsmitteln eingesetzt werden.

25 Die Temperatur, bei der die Metallkomplexe (I) hergestellt werden, beträgt -135°C bis 200°C, bevorzugt -78°C bis 160°C. Der Druck, bei dem die Metallkomplexe (I) hergestellt werden, beträgt 1 bis 125 bar.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Metallkomplexe (I) kann in Gegenwart von Verbindungen erfolgen, die als Liganden an Metallzentren koordinieren können. Hierzu zählen 30 zur Koordination befähigte Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril und Verbindungen, die bekannt als Liganden für Metalle geeignet sind. Hierzu gehören beispielsweise Phosphor(III)-verbindungen wie Phosphine, Phosphite, Phosphinite, Phosphinite,

Phosphabenzene, Nitrile, Isonitrile, Alkene, Alkine, Diene, Halogenide, Amine.

Zur Herstellung der Metallkomplexe (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können der Reaktion Oxidations- oder Reduktionsmittel zugesetzt werden. Durch die Zugabe von
5 Oxidations- oder Reduktionsmitteln kann eine, gegebenenfalls zusätzliche, Änderung der Oxidationsstufe des Metall forciert werden. Beispiele für Oxidations- und Reduktionsmittel sind Hydrazin, Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft, Stanane, Silane, Alkohole, Ionische Hydride oder Amine.

10 Die Herstellung der Metallkomplexe (I) erfolgt, abhängig vom jeweiligen System, unter sauren, neutralen oder basischen Bedingungen. Diese Bedingungen können durch Zugabe von Säuren, Basen oder Puffern entsprechend eingestellt werden. Als Säuren kommen beispielsweise Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure), Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure), Sulfonsäuren oder Phenole zum Einsatz. Typische Basen sind
15 beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide (Natriumhydroxid, Calciumhydroxid), Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate (Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat), Amine, Alkoholate und Phenolate (Natriummethylat, Kalium-t-butylat, Natriumphenolat), Alkali- und Erdalkalimetallhydride (Natriumhydrid) und Alkyl- oder Aryl-Metallverbindungen wie Butyllithium, Butylmagnesiumchlorid, Phenyllithium.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Metallkomplexe können in Substanz isoliert und als Katalysator verwendet oder in situ erzeugt und direkt als Katalysator oder Präkatalysator eingesetzt werden. Als Präkatalysator wird allgemein und im Rahmen dieser Erfindung eine Substanz, hier ein Metallkomplex, verstanden, aus dem sich unter Katalysebedingungen die
25 aktiven Katalysatorspezies bilden. Dies kann beispielsweise unter Abspaltung eines oder mehrerer der vorhandenen Liganden (beispielsweise L in (XI)) und Koordination des Substrats erfolgen.

Beispiele für Katalysereaktionen, in denen die erfindungsgemäß hergestellten Metallkomplexe (I) eingesetzt werden können, sind Hydroformylierung, Hydrierung, Arylaminierungen,
30 Hydrosilylierung, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen (zum Beispiel Heck-Reaktion, Suzuki-Kupplung, Kumada-Kupplung, Stille-Kupplung, Miyaura-Kupplung, die Sonogashira-Kupplung), Olefinmetathese, Olefindimerisierung, Olefinoligomerisierung,

Cyclopropanierung, Reduktion von Halogenarenen und die Polymerisation (Homo- und Copolymerisation). Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren so durchzuführen, dass die Bildung der Metallkomplexe (I) in situ als Katalysator oder Präkatalysator in den o. g. Reaktionen erfolgt.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch die o. g. Verfahren, die in Gegenwart der Metallkomplexe (I), der erfindungsgemäß hergestellten Metallkomplexe (I) bzw. der Verbindungen II bis X als Ligandprecursoren durchgeführt werden.

- Bevorzugte Katalysereaktionen, in denen die erfindungsgemäß, in situ oder in Substanz,
10 hergestellten Metallkomplexe (I) als Katalysator oder Präkatalysator eingesetzt werden, sind katalytische Umsetzungen von Olefinen oder Dienen zu Olefinen oder Dienen mit veränderter Kohlenstoffzahl, insbesondere die Methathese von Olefinen und die Telomerisation von nicht-cyclischen, konjugierten Dienen wie Butadien, mit Alkoholen, Wasser oder Aminen.

- 15 Das molare Verhältnis einer oder mehrerer der Verbindungen II bis X zum Metall der 6. – 10. Gruppe des Periodensystems beträgt 1 : 100, insbesondere 1 : 10.

- Die Temperatur, bei der Katalysereaktionen mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Komplexen durchgeführt werden, hier insbesondere die Telomerisation von
20 Butadien mit Methanol liegt im Bereich zwischen -78°C und 200°C , bevorzugt zwischen 20°C und 160°C . Bevorzugt werden 0.00001 Mol% bis 5 Mol% an Metallverbindung (I) bezogen auf das umzusetzende Substrat eingesetzt, besonders bevorzugt Mengen zwischen 0.0001 Mol% bis 1 Mol%.

- Je nach Erfordernis können der Katalysereaktion Säuren oder Basen zugesetzt werden. Zudem
25 können neben dem Metallkomplex (I) weitere Liganden oder Ligandenprecursoren anwesend sein. Bevorzugt werden als zusätzliche Liganden Phosphor(III)-verbindungen wie Phosphine, Phosphite, Phosphinite, Phosphonite und Verbindungen nach den allgemeinen Formeln (II) bis (X) eingesetzt. Das molare Verhältnis von überschüssigem Ligand zum Metallkomplex (I) beträgt dabei 500 : 1 bis 0 : 1, bevorzugt 100 : 1 bis 0 : 1, besonders bevorzugt 50 : 1 bis 0 : 1
30 je Ligand.

Die Katalysereaktionen unter Einsatz der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten

Metallkomplexe können als kontinuierlich oder als diskontinuierliche arbeitende Verfahren durchgeführt werden. Verfahren zur Durchführung katalytischer Reaktionen sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann hinreichend bekannt.

- Optional kann das erfindungsgemäße Verfahren während der durch den Komplex (I) zu
5 katalysierenden Reaktion durchgeführt werden.

- Es ist daher möglich, dass die Metallkomplexe (I) in situ aus den Verbindungen II bis X und einem der genannten Metalle als Katalysatoren in Hydroformylierungen, Hydrierungen, Arylaminierungen, Hydrosilylierungen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Kumada-
10 Kupplungen, Stille-Kupplungen, Miyaura-Kupplungen, Sonogashira-Kupplungen, Olefinmetathesen, Olefindimerisierung, Olefinoligomerisierungen, Cyclopropanierungen, Reduktionen von Halogenarenen, Polymerisationen oder Telomerisationsreaktionen hergestellt werden bzw. als Katalysator in diesen Reaktionen verwendet werden können.

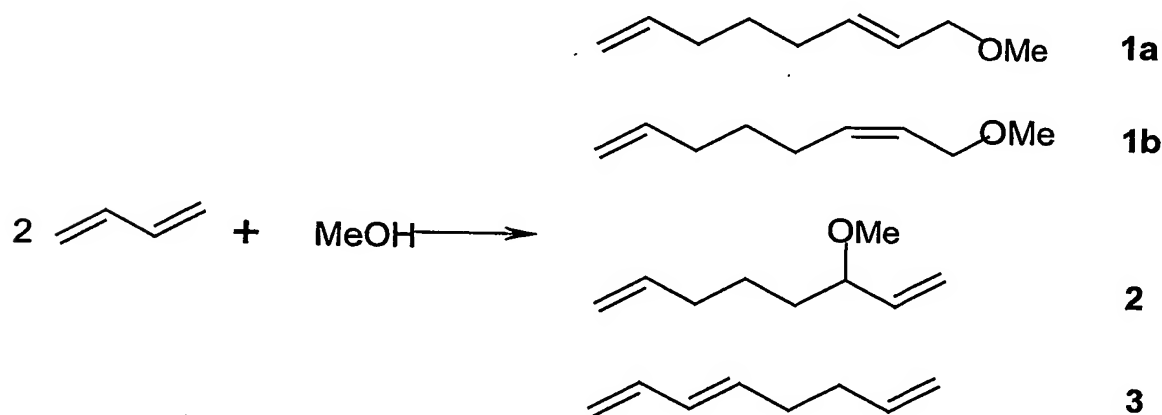
- 15 In Anlehnung an R. Jackstell, M. Gómez Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, Angewandte Chemie 2002, 114, 128 wird im Rahmen dieser Erfindung unter Telomerisation allgemein die Umsetzung von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen (konjugierte Diene) in Gegenwart eines Nucleophils (Telogens) verstanden. Als Hauptprodukte werden dabei Verbindungen erhalten,
20 die sich aus zwei Äquivalenten des Diens und einem Äquivalent des Nucleophils aufbauen. Die Telomerisation von Dienen ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben (WO 91/09822, US 4,642,392, US 4,831,183, DE 2 137 291, US 5 030 792, US 4 334 117, US 4 356 333, US 5 057 631, EP 0 296 550, WO 98/08 794, DE 195 23 335).

- Die Produkte der Telomerisationsreaktion haben als vielseitig einsetzbare Vorstufen für
25 Lösemittel, Weichmacher, Feinchemikalien und Wirkstoffvorprodukte technische Bedeutung. Die aus 1,3-Butadien erhältlichen Verbindungen Octadienol, Octadienylether oder Octadienylester sind potentielle Zwischenprodukte in Verfahren zur Darstellung von entsprechenden Alkenen.

- 30 Die Telomerisation von Dienen mit Nucleophilen ist eine technisch interessante Methode zur Veredelung von kostengünstigen, industriell verfügbaren Dienen. Von besonderem Interesse ist aufgrund der guten Verfügbarkeit die Verwendung von Butadien, Isopren oder von diese Diene

enthaltenden Cracker-Schnitten. Bis dato wird die Telomerisation von 1,3-Butadien jedoch lediglich von der Firma Kuraray im Feinchemikalienbereich zur Synthese von 1-Octanol praktisch angewendet. Gründe, die den breiteren Einsatz von Telomerisationsprozessen verhindern, sind unter anderem mangelnde Katalysatoraktivitäten, Katalysatorproduktivitäten und Selektivitätsprobleme von Telomerisationskatalysatoren. Somit führen die bekannten Telomerisationsprozesse zu hohen Katalysatorkosten und/oder Nebenprodukten, die eine großtechnische Realisierung verhindern.

Hauptsächlich werden Katalysatoren mit Palladium als Zentralatom und Phosphorliganden eingesetzt. Diese Katalysatoren liefern beispielsweise bei der Telomerisation von Butadien mit Methanol generell Gemische der aufgeführten Produkte **1a**, **1b**, **2**, **3**. Hauptprodukte sind dabei die gewünschten technisch wichtigen linearen Telomere **1a** und **1b**. Jedoch entstehen signifikante Anteile des verzweigten Telomers **2** und von 1,3,7-Octatrien **3**.



Weiterhin entstehen 4-Vinyl-1-cyclohexen (Diels-Alder-Produkt des Butadiens) in variablen Ausbeuten sowie - in der Regel in nur geringen Mengen - weitere Nebenprodukte. Dieses Spektrum von Produkten findet man generell auch bei Einsatz anderer Nucleophile mit aktiven H-Atomen, wobei an Stelle der Methoxygruppe die entsprechenden Reste des jeweiligen Nucleophils treten.

Die signifikante Bildung der genannten Nebenprodukte ist ein weiterer Grund, der eine Umsetzung eines wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahren außerordentlich schwierig macht. So konnten, obwohl die Telomerisation von Butadien mit Methanol bereits

von mehreren Firmen intensiv bearbeitet und patentiert wurde, die oben genannten Probleme nicht befriedigend gelöst werden.

5 Durch Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Komplexe als Katalysatoren oder Katalysatorprecursoren können bei der Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (XII) mit einem Nucleophil (XIII) deutliche Verbesserungen der Selektivitäten erzielt werden.

10 In der Telomerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle nicht cyclischen Olefine mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist der Einsatz von 1,3-Butadien und Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) bevorzugt. Dabei können sowohl die reinen Diene als auch Mischungen, die diese Diene enthalten, eingesetzt werden.

15 Als 1,3-Butadien/Isopren enthaltende Mischungen kommen vorzugsweise Mischungen von 1,3-Butadien oder Isopren mit anderen C₄-Kohlenwasserstoffen und/oder C₅-Kohlenwasserstoffen zum Einsatz. Solche Mischungen fallen beispielsweise bei Spalt(Crack)-Prozessen zur Produktion von Ethen an, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas), NGL (natural gas liquid) usw. umgesetzt werden. Die bei diesen
20 Prozessen als Nebenprodukt anfallenden C₄-Schnitte enthalten je nach Crack-Verfahren unterschiedliche Mengen an 1,3-Butadien. Typische 1,3-Butadienkonzentrationen im C₄-Schnitt, wie sie aus einem Naphtha-Steamcracker erhalten werden, liegen bei 20 – 70 % 1,3-Butadien.

Die C₄-Komponenten n-Butan, i-Butan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten, die
25 ebenfalls in diesen Schnitten enthalten sind, stören die Umsetzung im Telomerisationsschritt nicht oder nur unwesentlich.

Alkine, insbesondere Vinylacetylen, können hingegen als Moderatoren in der Telomerisationsreaktion wirken. Es ist daher vorteilhaft, die C₄-Alkine und ggf. auch
30 Kummulene wie das 1,2-Butadien vorher zu entfernen (z. B. gemäß DE 195 23 335). Dies kann, falls möglich, über physikalische Verfahren wie Destillation oder Extraktion erfolgen. Auf chemischem Weg können die Alkine über Selektivhydrierungen zu Alkenen oder Alkanen

und die kumulierten Diene zu Monoenen reduziert werden. Verfahren für derartige Hydrierungen sind Stand der Technik und zum Beispiel in WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 oder US 4 704 492 beschrieben.

- 5 Als Nucleophile (XIII) werden bevorzugt eingesetzt
Wasser,
Alkohole und Phenole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Allylalkohol, Butanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, 2-Methoxyethanol, Phenol oder 2,7-Octadien-1-ol
10 Dialkohole wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol und 1,3-Butandiol
Polyole wie zum Beispiel Glycerin, Glucose, Saccharose,
Hydroxyverbindungen wie zum Beispiel α -Hydroxyessigsäureester
Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Isobutansäure,
15 Benzoessäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Ammoniak, primäre Amine wie zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, 2,7-Octadienylamin, Dodecyclamin, Anilin, Ethylendiamin oder Hexamethylendiamin, sekundäre Amine wie Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Bis(2,7-Octadienyl)amin, Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin,
20 Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin oder Hexamethylenimin.

- Telogene, die selbst über eine Telomerisationsreaktion erhalten werden können, können direkt eingesetzt oder aber in situ gebildet werden. So kann beispielsweise 2,7-Octadien-1-ol aus Wasser und Butadien in Anwesenheit des Telomerisationskatalysators in situ gebildet werden,
25 2,7-Octadienylamin aus Ammoniak und 1,3-Butadien usw.

- Besonders bevorzugte Nucleophile (XIII) sind Wasser, Methanol, Ethanol, n-Butanol, Allylalkohol, 2-Methoxyethanol, Phenol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Glucose, Saccharose, Essigsäure, Butansäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, Ammoniak,
30 Dimethylamin und Diethylamin.

Die Telomerisation wird bevorzugt in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.

- Als Lösemittel findet im allgemeinen das eingesetzte Nucleophil Verwendung, wenn es bei Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Es können jedoch auch andere Lösemittel eingesetzt werden. Die eingesetzten Lösemittel sollten dabei weitgehend inert sein. Bevorzugt wird der Zusatz von Lösemitteln bei Einsatz von Nucleophilen, die unter
- 5 Reaktionsbedingungen als Feststoffe vorliegen oder bei Produkten, die unter den Reaktionsbedingungen als Feststoffe anfallen würden. Geeignete Lösemittel sind unter anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel C_3 - C_{20} -Alkane, Mischungen niederer Alkane (C_3 - C_{20}), Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene, Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die C_4 -
- 10 Kohlenwasserstoffe aus Crack- C_4 -Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; poläre Lösemittel wie zum Beispiel tertiäre und sekundäre Alkohole, Amide wie zum Beispiel Acetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon; Carbonssäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie beispielsweise
- 15 Dipropylether, MTBE, Diethylether, Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und Arylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polyethylenglycol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Auch Ionische Flüssigkeiten, beispielsweise Imidazolium-oder Pyridiniumsalze, können als Lösemittel eingesetzt werden.
- 20 Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen verschiedener Lösemittel bzw. Nucleophile zum Einsatz.

Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt bevorzugt zwischen 10 und 180 °C, insbesondere zwischen 30 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und

25 100 °C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bis 125 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar, besonders bevorzugt 1 bis 26 bar.

In der Telomerisation bevorzugt eingesetzte Metallverbindungen (II) sind Salze oder Komplexverbindungen des Palladiums, beispielsweise Palladium(II)acetat,

30 Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe, Palladium(II)propionat, Palladium(II)chloridbisacetonitril, Palladium(II)-bistriphenylphosphan-

dichlorid, Palladium(II)chloridbisbenzonitril, Bis(tri-o-tolylphosphin)palladium(0).

Die Konzentration des Katalysators in der Telomerisationsreaktion, formal angegeben in ppm (Masse) an Katalysatormetall bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt 0.01 ppm bis 1000 ppm, 5 bevorzugt 0.5 bis 100 ppm, besonders bevorzugt 1 bis 50 ppm.

Wird der Katalysator für die Telomerisation in situ aus einer Metallverbindung und einem Ligandprecursor der allgemeinen Formeln (II) bis (X) dargestellt, wird der Ligandprecursor bevorzugt in einem Verhältnis [Mol/Mol] von Ligandprecursor zu Metall von 100 : 1 bis 1 : 1, 10 besonders bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 1 eingesetzt.

Zusätzlicher Ligandprecursor kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion in den Prozess eingebracht werden. Weitere Liganden, beispielsweise Phosphorliganden wie Triphenylphosphin, können ebenfalls in der Reaktionsmischung vorliegen.

15

Aufgrund der Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten ist es bei der Telomerisation möglich, extrem kleine Mengen an Katalysator zu verwenden. Neben einer Verfahrensführung, bei der der Katalysator wiederverwendet wird, wird so auch die Option eröffnet, den Katalysator nicht zu recyceln. Beide Varianten sind in der Patentliteratur bereits beschrieben (WO 90/13531, US 20 5254782, US 4642392).

Oftmals ist es vorteilhaft, die Telomerisationsreaktion in Gegenwart von Basen durchzuführen. Bevorzugt werden basische Komponenten mit einem pK_b -Wert kleiner 7, insbesondere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Amine, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, 25 Alkoholate und Phenolate eingesetzt.

Als basische Komponente sind beispielsweise geeignet Amine wie Trialkylamine, die alicyclisch oder/und offenkettig sein können, Amide, Alkali- oder/und Erdalkalisalze aliphatischer oder/und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetate, Propionate, Benzoate bzw. 30 entsprechende Carbonate, Hydrogencarbonate, Alkoholate von Alkali- und/oder Erdalkalielelementen, Phosphate, Hydrogenphosphate oder/und Hydroxide bevorzugt von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Cäsium, Ammonium- und

Phosphoniumverbindungen. Bevorzugt sind als Zusatz Hydroxide, Alkoholate und Phenolate der Alkali- und Erdalkalielemente.

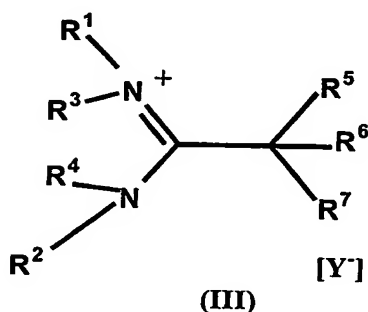
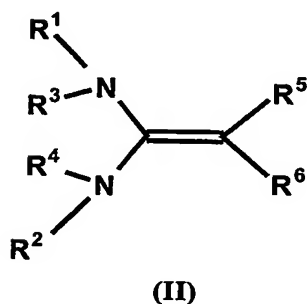
- Im Allgemeinen wird die basische Komponente zwischen 0.01 mol% und 10 mol% (bezogen auf das Olefin), bevorzugt zwischen 0.1 mol% und 5 mol% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0.2 mol% und 1 mol% in der Telomerisationsreaktion eingesetzt. Das Verhältnis [Mol/Mol] zwischen eingesetztem Dien und Nucleophil beträgt 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:50 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 2:1.
- 10 Das Verfahren zur Telomerisation unter Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Komplexe als Katalysatoren oder Katalysatorprecursoren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und ist nicht auf den Einsatz bestimmter Reaktortypen begrenzt. Beispiele für Reaktoren, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, sind Rührkesselreaktor, Rührkesselkaskade, Strömungsrohr und Schlaufenreaktor. Auch Kombinationen verschiedener
- 15 Reaktoren sind möglich, beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit nachgeschaltetem Strömungsrohr.

- Als Katalysatoren für Metathesereaktionen finden oftmals Komplexe des Osmiums und insbesondere des Rutheniums Anwendung. Aus prinzipiell bekannten Komplexen mit
- 20 Phosphinliganden konnten in letzter Zeit durch Einführung von heterocyclischen Carbenliganden neue Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden. Neben dem Einsatz von Metallkomplexen definierter Struktur werden inzwischen auch Methoden zur in situ Darstellung von metatheseaktiven Katalysatoren beschrieben (WO 0058322, DE 19815275, EP 1022282, WO 0071554, WO 0220535).

- 25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können metatheseaktive Metallkomplexe durch Umsetzung von Metallverbindungen mit Ligandprecursoren nach den allgemeinen Formeln (II) bis (X) erhalten werden. Die Katalysatoren sind für ROMP (ring-opening metathesis polymerisation), RCM (ring-closing metathesis) und ADMET (acyclic diene metathesis)
- 30 geeignet. Als Metallverbindungen werden dabei bevorzugt Verbindungen des Rutheniums eingesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Komplexen von Metallen der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente durch Umsetzen einer Verbindung eines Metalls der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente mit Verbindungen der Formel II und/oder III

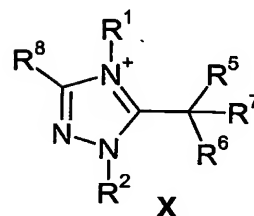
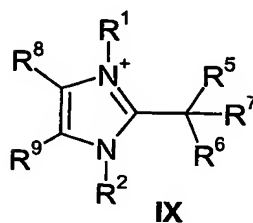
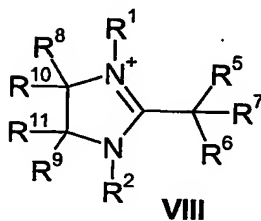
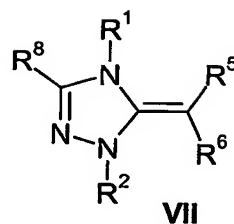
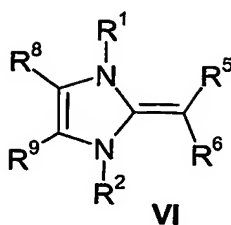
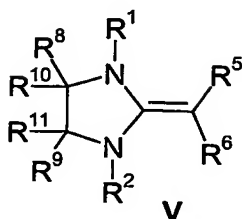


wobei R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden, für lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen; mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Heterocyclen mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen; ein Heteroatom aus der Gruppe N, O, S stehen und R^3, R^4 eine kovalente Bindung aufweisen können

R^5, R^6, R^7 gleich oder verschieden für H, lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen; substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen können, mit der Maßgabe, dass der Substituent R^7 nicht für H steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Verbindungen der Formeln II oder III Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis X



eingesetzt werden, wobei

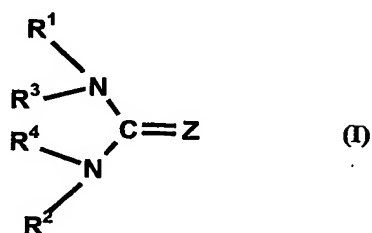
R^1, R^2, R^5, R^6, R^7 die genannten Bedeutungen und

5 R^8, R^9, R^{10}, R^{11} gleich oder verschieden für H stehen oder eine der Bedeutungen von R^1 besitzen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

10 das Komplexe der allgemeinen Formel I



hergestellt werden, wobei [Z] für ein Metallkomplexfragment der allgemeinen Formel

15



steht, und

M: Metalle der Gruppen 6 bis 10 des Periodensystems der Elemente

L: ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene ein oder mehrzählige geladene oder ungeladene Liganden

A: einfach geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions,

5 b: ganze Zahl von 1 bis 3

a: ganze Zahl von 0 bis $5 \times b$

n: ganze Zahl von 0 bis 6

bedeutet und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 die genannten Bedeutungen besitzt.

10 4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass L in der allgemeinen Formel (XI) für Wasserstoff, das Wasserstoff-Ion, Halogene, Halogen-Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Amidreste, Alkylgruppen, Alkylarylgruppen, Arylgruppen, Heteroarylgruppen, Alkenylgruppen, Alkoholatreste, Nitrile, Isonitrile, Mono- oder Diolefine, Alkine, π -Aromatenreste, Cyclopentadienyl, Indenyl, Phosphine, Phosphite, Phosphinite, Phosphonite, Phosphoraromaten, Acetylacetonat, Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid oder Carbenliganden steht,

20 wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenyl- und Heteroarylgruppen 2 bis 24 und die Aryl- und Alkylarylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können.

5 5. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass A in der allgemeinen Formel (XI) für Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetracarbonylcobaltat, Hexafluoroferrat, Tetrachloroferrat, Tetrachloroaluminat, Triflat, Bistrifluorsulphonylamid, Heptachlorodialuminat, Tetrachloropalladat, Sulfat, Hydrogensulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, 30 Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat, Salze von aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren, Salze von aromatischen oder aliphatischen Sulfonsäuren oder Phenolate steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Metall der Gruppen 6 bis 10 des Periodensystems Ru, Rh, Ni, Pd oder Pt eingesetzt wird.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Metallkomplexe (I) aus den Verbindungen II bis X und einem Metall der Gruppen 6 bis 10 des Periodensystems in situ als Katalysatoren oder Katalysatorprecursoren in Hydroformylierungen, Hydrierungen, Arylaminierungen, Hydrosilylierungen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Kumada-Kupplungen, Stille-Kupplungen, Miyaura-Kupplungen, Sonogashira-Kupplungen, Olefinmetathesen, Cyclopropanierungen, Reduktionen von Halogenarenen, Polymerisationen oder Telomerisationsreaktionen hergestellt werden.

10

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine oder mehrere der Verbindungen II bis X in einem Verhältnis von 1 bis 100 Mol zum Metall der 6. bis 10. Gruppe des Periodensystems eingesetzt werden.

20

9. Verwendung der Metallkomplexe (I) als Katalysatoren in Hydroformylierungen, Hydrierungen, Arylaminierungen, Hydrosilylierungen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Kumada-Kupplungen, Stille-Kupplungen, Miyaura-Kupplungen, Sonogashira-Kupplungen, Olefinmetathesen, Cyclopropanierungen, Reduktionen von Halogenarenen, Polymerisationen oder Telomerisationsreaktionen.

25

10. Verwendung der Verbindungen II und/oder III als Ligandprecursoren in Hydroformylierungen, Hydrierungen, Arylaminierungen, Hydrosilylierungen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Kumada-Kupplungen, Stille-Kupplungen, Miyaura-Kupplungen, Sonogashira-Kupplungen, Olefinmetathesen, Cyclopropanierungen, Reduktionen von Halogenarenen, Polymerisationen oder Telomerisationsreaktionen.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: 1al Application No
PCI/ 03/11773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F19/00 C07F15/00 C07F15/04 B01J31/00 C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F B01J C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JACKSTELL, RALF ET AL: "Efficient telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence o in situ generated palladium(0)carbene complexes" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL (2002), 185(1-2), 105-112 , 2002, XP002268559 the whole document	1
X	---	9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2004

Date of mailing of the international search report

17/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int 3/11773
PCT7

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JACKSTELL, RALF ET AL: "A highly efficient catalyst for the telomerization of 1,3-dienes with alcohols: First synthesis of a monocarbenepalladium(0)-olefin complex" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2002), 41(6), 986-989 , 2002, XP002268560 the whole document	1
X	-----	9
A	DE 100 62 577 A (OMG AG & CO KG) 11 July 2002 (2002-07-11)	1
X	the whole document -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP03/11773

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Application No
PC 03/11773

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	--	---------------------	----------------------------	---------------------

DE 10062577	A	11-07-2002	DE 10062577 A1	11-07-2002
-------------	---	------------	----------------	------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PC 1/ 3/11773

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F19/00 C07F15/00 C07F15/04 B01J31/00 C07B61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F B01J C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JACKSTELL, RALF ET AL: "Efficient telomerization of 1,3-butadiene with alcohols in the presence of in situ generated palladium(0)carbene complexes" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL (2002), 185(1-2), 105-112 , 2002, XP002268559	1
X	das ganze Dokument	9

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

17/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/93/11773

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JACKSTELL, RALF ET AL: "A highly efficient catalyst for the telomerization of 1,3-dienes with alcohols: First synthesis of a monocarbenepalladium(0)-olefin complex" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (2002), 41(6), 986-989 , 2002, XP002268560 das ganze Dokument	1
X	---	9
A	DE 100 62 577 A (OMG AG & CO KG) 11. Juli 2002 (2002-07-11)	1
X	das ganze Dokument -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/11773

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

· siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/03/11773

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

DE 10062577

A

11-07-2002

DE

10062577 A1

11-07-2002